

PATENT  
0020-4945P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: GOTO et al. Conf.: 5323  
Appl. No.: 10/029,851 Group: 1621  
Filed: December 31, 2001 Examiner: UNASSIGNED  
For: METHOD AND APPARATUS FOR PREPARING  
FATTY ACID ESTERS

LETTER

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

April 1, 2002

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

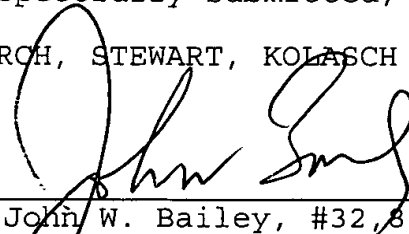
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2001-302900	September 28, 2001

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By   
John W. Bailey, #32,881

JWB/end  
0020-4945P

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

Attachment



日本特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

GOTO et al.  
Appl. No. 10/029,851  
Filed 12/31/01  
Docket 0020-4945P  
Birch, Stewart, Kolash  
& Birch, LLP  
(703) 205-8000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 9月28日

出願番号

Application Number:

特願2001-302900

出願人

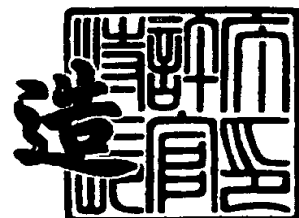
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2001年11月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3101345

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P153367  
【提出日】 平成13年 9月28日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C07C 67/02  
C11C 3/10  
C07C 29/128  
C07C 31/22

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内  
【氏名】 後藤 文郷

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内  
【氏名】 佐々木 俊夫

【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内  
【氏名】 高木 勝幸

【特許出願人】  
【識別番号】 000002093  
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100093285  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 久保山 隆  
【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】  
【識別番号】 100094477  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 脂肪酸エステルの製造方法および製造装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

油脂と 1 価アルコールとを該 1 価アルコールが超臨界状態となる条件で反応させて脂肪酸エステルを製造する方法において、未反応物および／または中間生成物を含む反応混合物を反応器に供給する工程を含むことを特徴とする脂肪酸エステルの製造方法。

【請求項 2】

反応混合物を反応器に供給する前に反応混合物から脂肪酸エステルを除去する工程を含む請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】

次の (A) ～ (F) の工程を含む請求項 2 記載の脂肪酸エステルの製造方法。

(A) 油脂と 1 価アルコールとを反応器に供給する工程。

(B) 反応器中で 1 価アルコールが超臨界状態となる条件で油脂と 1 価アルコールとを反応させて反応混合物を得る工程。

(C) 工程 (B) で得られる反応混合物から 1 価アルコールを除去して脱アルコール反応混合物を得る工程。

(D) 工程 (C) で得られる脱アルコール反応混合物を、脂肪酸エステルを含む軽液とグリセリンを含む重液に分離する工程。

(E) 工程 (D) で得られる軽液から脂肪酸エステルを除去して未反応物および／または中間生成物を含む未反応液を得る工程。

(F) 工程 (E) で得られる未反応液を反応器に供給する工程。

【請求項 4】

次の (A)、(B)、(G) ～ (J) の工程を含む請求項 2 記載の脂肪酸エステルの製造方法。

(A) 油脂と 1 価アルコールとを反応器に供給する工程。

(B) 反応器中で 1 価アルコールが超臨界状態となる条件で油脂と 1 価アルコールとを反応させて反応混合物を得る工程。

(G) 工程 (B) で得られる反応混合物を、脂肪酸エステルを含む軽液とグリセリンを含む重液に分離する工程。

(H) 工程 (G) で得られる軽液から 1 価アルコールを除去し脱アルコール軽液を得る工程。

(I) 工程 (H) で得られる脱アルコール軽液から脂肪酸エステルを除去して未反応物および／または中間生成物を含む未反応液を得る工程。

(J) 工程 (I) で得られる未反応液を反応器に供給する工程。

【請求項 5】

1 価アルコールが、下記一般式 (1) で示されるものである請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の脂肪酸エステルの製造方法。



(R は炭素数 1 から 1 0 のヒドロカルビル基、または炭素数 2 から 1 0 のヒドロカルビル基であってヒドロカルビロキシル基で置換されたものを示す。)

【請求項 6】

油脂と 1 価アルコールとを該 1 価アルコールが超臨界状態となる条件で反応させて脂肪酸エステルを製造する製造装置において、未反応物および／または中間生成物を含む反応混合物を反応器に供給する機構を備えたことを特徴とする脂肪酸エステルの製造装置。

【請求項 7】

反応混合物を反応器に供給する前に反応混合物から脂肪酸エステルを除去する分離装置を備えた請求項 6 記載の製造装置。

【請求項 8】

次の (イ) ～ (ハ) を備えた請求項 7 記載の脂肪酸エステルの製造装置。

(イ) 油脂と 1 価アルコールとを反応器部分に供給する機構。

(ロ) 1 価アルコールが超臨界状態となる条件で油脂と 1 価アルコールとを反応させて反応混合物を得る反応器。

(ハ) 部分 (ロ) で得られる反応混合物から 1 価アルコールを除去して脱アルコール反応混合物を得る分離装置。

(二) 部分 (ハ) で得られる脱アルコール反応混合物を脂肪酸エステルを含む軽

液とグリセリンを含む重液に分離する分離装置。

(ホ) 部分 (ニ) で得られる軽液から脂肪酸エステルを除去して未反応物および／または中間生成物を含む未反応液を得る分離装置。

(ヘ) 部分 (ホ) で得られる未反応液を反応器部分に供給する機構。

【請求項 9】

次の (イ)、(ロ)、(ト) ～ (ヌ) を備えた請求項 7 記載の脂肪酸エステルの製造装置。

(イ) 油脂と 1 価アルコールとを反応器部分に供給する機構。

(ロ) 1 価アルコールが超臨界状態となる条件で油脂と 1 価アルコールとを反応させて反応混合物を得る反応器。

(ト) 部分 (ロ) で得られる反応混合物を脂肪酸エステルを含む軽液とグリセリンを含む重液に分離する分離装置。

(チ) 部分 (ト) で得られる軽液から 1 価アルコールを除去して脱アルコール軽液を得る分離装置。

(リ) 部分 (チ) で得られる軽液から脂肪酸エステルを除去して未反応物および／または中間生成物を含む未反応液を得る分離装置。

(ヌ) 部分 (リ) で得られる未反応液を反応器部分に供給する機構。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、油脂と 1 価アルコールとを反応させて脂肪酸エステルを製造する方法および製造を行うための製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

脂肪酸と 1 価アルコールのエステル（本発明では単に「脂肪酸エステル」ということがある。）は、工業原料、医薬品の原料や燃料として用いられている。燃料としては、特にディーゼル燃料として用いられており、さらに、従来の鉱物油に代わる潤滑油としても用いられている。

【0003】

脂肪酸エステルの製造は、脂肪酸トリグリセリドと呼ばれる脂肪酸とグリセリンのエステルが主成分である油脂と 1 価アルコールとのエステル交換反応により行われている。

【 0 0 0 4 】

脂肪酸エステルの製造方法としては、例えば、特開 2 0 0 0 - 1 4 3 5 8 6 号公報に、メタノールの臨界温度以上の 3 0 0 ℃において 6 . 5 M P a の加圧条件でメタノールと廃大豆油とを反応させて脂肪酸エステルを得る方法が開示されている。しかし、ジグリセリド等の反応後の中間生成物および未反応物の処理についての記載は無かった。

また、特開 2 0 0 0 - 1 0 9 8 8 3 号公報には、メタノールの臨界温度以上の 2 7 0 ℃において 1 2 M P a の加圧条件でナタネ油と大豆油の混合油とメタノールとを連続的に反応器に供給して反応させることにより脂肪酸エステルを製造する方法が開示されている。しかし、脂肪酸メチルエステルの生成率は 6 0 % であり、ジグリセリド等の反応後の中間生成物および未反応物の処理についての記載は無かった。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

油脂と 1 価アルコールとを 1 価アルコールが超臨界状態となる条件で反応させて脂肪酸エステルを製造する方法において、従来技術においては反応後に未反応物が残留した場合および／または中間生成物が生成した場合は、それらを脂肪酸エステルから分離して排出する必要があるという問題点を有していた。本発明の目的は、油脂と 1 価アルコールとを 1 価アルコールが超臨界状態となる条件で反応させて脂肪酸エステルを製造する方法において、未反応物および／または中間生成物の排出が抑制され、高収率で脂肪酸エステルを製造する方法および製造装置を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、油脂と 1 価アルコールとを 1 価アルコールが超臨界状態となる条件で反応させる脂肪酸エステルの製造方法について鋭意検討し、未反応物およ



び／または中間生成物を含む反応混合物を反応器に供給する工程を含む脂肪酸エステル製造方法、未反応物および／または中間生成物を含む反応混合物を反応器に供給する機構を備えた製造装置により、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0007】

すなわち本発明は、油脂と1価アルコールとを該1価アルコールが超臨界状態となる条件で反応させる脂肪酸エステル製造方法において、未反応物および／または中間生成物を含む反応混合物を反応器に供給する工程を含む脂肪酸エステル製造方法を提供する。また本発明は、油脂と1価アルコールとを該1価アルコールが超臨界状態となる条件で反応させる脂肪酸エステル製造装置において、未反応物および／または中間生成物を含む反応混合物を反応器に供給する機構を備えた脂肪酸エステル製造装置を提供する。

## 【0008】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

油脂と1価アルコールとを該1価アルコールが超臨界状態となる条件で反応させる脂肪酸エステル製造方法においては、反応を行った後の反応混合物中には、目的とする脂肪酸エステル以外に、未反応の油脂が未反応物として残留している場合、および／またはジグリセリド、モノグリセリド等の中間生成物が生成している場合がある。反応混合物に含まれるこれらの未反応物および／または中間生成物の処理については従来技術においては考慮されてなかったが、本発明者らは、これらの未反応物および中間生成物はさらに反応を進めることにより脂肪酸エステルとなりうることに着目し、未反応物および／または中間生成物を含む反応混合物を再度反応器に戻して供給することによりさらに反応を進めることにより、未反応物および／または中間生成物を製造装置外に排出することを抑制し、しかも収率を高めることができることに思い至ったのである。さらに、未反応物および／または中間生成物を含む反応混合物から目的物である脂肪酸エステルを分離し、得られる未反応液を反応器に戻して供給することによりさらに反応を進めることもできることに思い至ったのである。

【 0 0 0 9 】

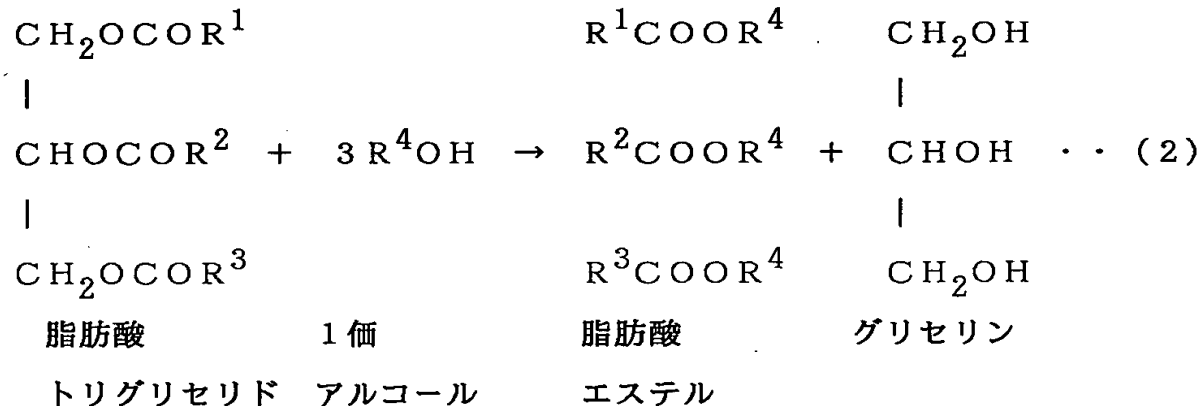
本発明の製造方法においては、未反応物および／または中間生成物を含む反応混合物を反応器に供給する工程を含み、さらに、反応混合物を反応器に供給する前に反応混合物から脂肪酸エステルを除去する工程を含むことができる。本発明の製造方法は連続的製造装置と回分式製造装置のいずれの製造方法とすることもできるが、連続的製造方法により好適に適用できる。

【 0 0 1 0 】

本発明の製造方法において油脂とは、脂肪酸とグリセリンのエステルである脂肪酸トリグリセリドを主体とするものである。ここに「脂肪酸トリグリセリドを主体とする」とは、脂肪酸トリグリセリドが油脂の 5 0 重量％以上含有されていることを意味する。

【 0 0 1 1 】

本発明の製造方法の主反応は、次の反応式（2）で示される。



（式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は互いに独立に、脂肪酸の炭素鎖を示す。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ の炭素数は油脂の種類によって異なる。 $\text{R}^4$ はヒドロカルビル基を示し、直鎖でも分枝を有していてもよく、またヒドロカルビロキシル基で置換されていてもよい。）

【 0 0 1 2 】

本発明の製造方法で使用する油脂は、天然油脂でも合成油脂でも良く、代表的なものとして、ラード脂、ニワトリ脂、バター脂、牛脂、ココアバター脂、トウ

モロコシ油、ラッカセイ油、綿実油、ダイズ油、ナタネ油、ヤシ油、オリーブ油、サフラワー油、アマニ油、ココナッツ油、カシ油、アーモンド油、アンの仁油、ケナフの種子から採取した油、牛骨脂、クログルミ油、ヒマシ油、大風子油、シナ脂、タラ肝油、綿実ステアリン、ゴマ油、鹿脂、イルカ脂、イワシ油、サバ油、馬脂、豚脂、骨油、羊脂、牛脚油、パーム油、パーム核油、ネズミイルカ油、サメ油、マッコウクジラ油、桐油、鯨油などが挙げられるが、これらには限定されない。また、これらの油脂が複数混合したもの、ジグリセリドやモノグリセリドを含む油脂、一部に酸化、還元等の変性を起した油脂でも用いることができる。また、未精製の油脂で、遊離脂肪酸や水分などを含有するものでもよいし、レストラン、食品工場、一般家庭などから廃棄される廃食用油でもよいが、必要に応じて適切な前処理を行うことが好ましい。例えば、本発明の製造方法を廃食用油などの廃油に適用する際に、不溶解性の固体が油脂に混入すると昇圧ポンプや圧力調節弁の閉塞を起し、製造の妨げになる場合があるので金網、フィルター等で油脂から不溶解性の固体を取り除くことができる。

## 【0013】

油脂中には脂肪酸トリグリセリド以外の成分が混入していてもよい。具体的には、原油、重油、軽油、鉱物油、精油、石炭、脂肪酸、糖類、金属粉、金属塩、蛋白質、アミノ酸、炭化水素、フレーバー、色素化合物、酵素、香料、アルコール、繊維、樹脂、ゴム、塗料、セメント、洗剤、芳香族化合物、脂肪族化合物、スス、ガラス、土砂、含窒素化合物、含硫黄化合物、含リン化合物、含ハロゲン化合物など挙げられるが、これには限定されるものではない。

## 【0014】

油脂中に含まれる上述の物質は、反応に関与する可能性がある場合、例えば、反応を阻害する可能性がある場合や、製造装置に用いられているパイプの閉塞を生じさせる可能性がある固体である場合等には、反応前にろ過、蒸留等の手法を用いて取り除いておくのが好ましい。蒸留の方法としては、減圧蒸留、水蒸気蒸留、分子蒸留、抽出蒸留などがあげられるが、これには限定されない。本発明において、油脂としては、廃油脂、あるいは廃食用油も使用可能である。

## 【0015】

本発明の製造方法で用いる 1 価アルコールは、一般式



(R は炭素数 1 から 10 のヒドロカルビル基、または炭素数 2 から 10 のヒドロカルビル基であってヒドロカルビロキシル基で置換されたものを示す。)

で示される 1 価アルコールが好ましい。R の炭素数が 10 を超えると、本発明の製造方法により生成する脂肪酸エステルが、その主用途の一つであるディーゼル燃料としては好適ではなくなるおそれがある。

#### 【0016】

R のうち炭素数 1 から 10 のヒドロカルビル基としては、例えば、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基などが挙げられる。

#### 【0017】

R がアルキル基である 1 価アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ヘプタノールなどが挙げられる。

#### 【0018】

R がアラルキル基である 1 価アルコールとしてはベンジルアルコール、 $\alpha$ -フェネチルアルコール、 $\beta$ -フェネチルアルコールが挙げられ、ベンジルアルコールが好ましい。

#### 【0019】

R がアルケニル基である 1 価アルコールとしては、アリルアルコール、1-メチルアリルアルコール、2-メチルアリルアルコール、3-ブテン-1-オール、3-ブテン-2-オールなどが挙げられ、アリルアルコールが好ましい。

#### 【0020】

R がアルキニル基である 1 価アルコールとしては、2-プロピン-1-オール、2-ブチン-1-オール、3-ブチン-1-オール、3-ブチン-2-オールなどが挙げられる。

#### 【0021】

R が炭素数 2 から 10 のヒドロカルビル基であってヒドロカルビロキシル基で

置換されたものである1価アルコールとしては、2-メトキシエタノール、2-メトキシプロパノール、3-メトキシブタノールなどが挙げられる。

## 【0022】

これらの1価アルコールの中で、Rが炭素数1から4のアルキル基であることが好ましい。具体的には、Rがメチル基であるメタノール、Rがエチル基であるエタノール、Rがプロピル基であるプロパノール、Rがイソプロピル基であるイソプロパノール、Rがn-ブチル基であるn-ブタノール、Rがイソブチル基であるイソブタノール、Rがt-ブチル基であるt-ブタノールが好ましく、より好ましくはメタノール、エタノールであり、最も好ましくはメタノールである。アルコールの純度としては特に限定されないが、好ましくは95重量%以上、より好ましくは98重量%以上である。1価アルコールは1種類を用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。また、1価アルコールは、光学異性体が存在する場合には、光学異性体も含む。

## 【0023】

1価アルコールの供給量は、下式に従って定義した1価アルコールの理論供給量の1～100倍であることが好ましい。より好ましくは、2～30倍である。

(1価アルコールの理論供給量) = [ { 3 × (油脂の供給量) / (油脂の平均分子量) } + { 3 × (未反応油脂の供給量) / (油脂の平均分子量) } + { 2 × (ジグリセリドの供給量) / (ジグリセリドの平均分子量) } + { (モノグリセリドの供給量) / (モノグリセリドの平均分子量) } ] × (1価アルコールの分子量)

## 【0024】

なお、(油脂の平均分子量) = 56100 × 3 ÷ (油脂のケン化価) であり、(ジグリセリドの平均分子量) = { (油脂の平均分子量) × 2 + 92 } ÷ 3 であり、(モノグリセリドの平均分子量) = { (油脂の平均分子量) + 92 × 2 } ÷ 3 である。また、油脂のケン化価とは、油脂1gを完全にケン化するために必要な水酸化カリウムの量をmgで表した値である。

## 【0025】

1価アルコールの供給量が理論供給重量の1倍よりも小さい場合には、反応収

率が低下するため好ましくなく、また100倍よりも大きい場合には、装置が大型化し過ぎる場合があり好ましくない。

## 【0026】

本発明の製造方法により製造される脂肪酸エステルとしては、代表的なものとして、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプテデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ペペン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸、ネルボン酸、リシノール酸、(+)-ヒドノカルピン酸、(+)-チャウルム-グリニン酸などの酸のエステルが挙げられるが、これには限定されない。エステルのアルコール残基は、使用した1価アルコールにより決まる。例えば、1価アルコールとしてメチルアルコールを使用した場合にはメチルエステル、エチルアルコールを使用した場合には、エチルエステルが得られる。脂肪酸残基に光学異性体が存在する場合には、光学異性体も含む。

## 【0027】

本発明の製造方法においては、1価アルコールが超臨界状態となる条件で油脂と1価アルコールとを反応させる。本発明でいう超臨界状態とは次の状態をいう。

## 【0028】

物質には、固有の気体、液体、固体の三態があり、さらに、臨界温度以上になると、圧力をかけても凝縮しない流体相がある。この状態を超臨界状態という。超臨界状態にある流体は液体や気体の通常の性質と異なる性質を示す。超臨界状態の流体の密度は液体に近く、粘度は気体に近く、熱伝導率と拡散係数は気体と液体の中間的性質を示す、「液体ではない溶媒」であり理由は明らかではないが、エステル交換反応が促進される。

## 【0029】

本発明の製造方法において、1価アルコールが超臨界状態とならない温度条件では収率が低くなる。一方、420℃を超えると油脂の分解反応などが起こるおそれがあり好ましくない。より好ましい反応温度範囲は、240℃以上400℃以下の温度範囲、さらに好ましくは245℃以上350℃以下の温度範囲である。

#### 【0030】

温度条件としては具体的には、1価アルコールとしてメタノールを使用する場合には、メタノールの臨界温度は240℃なので温度240℃以上で反応を行う。エタノールを使用する場合には、エタノールの臨界温度は243℃なので温度243℃以上で反応を行う。n-プロパノールを使用する場合には、n-プロパノールの臨界温度は264℃なので温度264℃以上で反応を行う。n-ブタノールを使用する場合には、n-ブタノールの臨界温度は287℃なので温度287℃以上で反応を行う。イソプロパノールを使用する場合には、イソプロパノールの臨界温度は236℃なので温度236℃以上で反応を行う。t-ブタノールを使用する場合には、t-ブタノールの臨界温度は233℃なので温度233℃以上で反応を行う。イソブタノールを使用する場合には、イソブタノールの臨界温度は275℃なので温度275℃以上で反応を行う。

#### 【0031】

反応の圧力条件は、0.5MPaから25MPaの範囲であることが好ましい。より好ましくは2MPaから22MPaの範囲であり、8MPaから20MPaの範囲がさらに好ましい。圧力が0.5MPa未満では反応がほとんど進行しない場合があり好ましくなく、圧力が25MPaを超えると装置が高価になり経済的でない場合があり好ましくない。

#### 【0032】

本発明の製造方法においては、油脂と1価アルコールの反応において無触媒で反応を行うことができるので無触媒の場合が好ましいが、回分式製造方法における1回の反応または連続的製造方法における1回の反応器通過における収率を上げるために触媒を用いることもできる。

#### 【0033】

本発明の製造方法に用いることができる触媒としては特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等の1価アルコールに溶解するアルカリ触媒は、反応後の分離操作が必要であるうえに油脂と反応して石けんを生じることがあるので好ましくない。本発明の製造方法で用いる触媒としては固体触媒が好ましい。

## 【0034】

固体触媒としては、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化ランタン、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素カルシウム、Naイオン交換X型ゼオライト、Kイオン交換Y型ゼオライト、ニッケル酸化物( $\text{NiO}$ 、 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ )、炭酸ニッケル、水酸化ニッケル、酸化マンガン、酸化モリブデン等が挙げられる。この中で炭酸ナトリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化マンガン、酸化モリブデンが収率が高く好ましい。より好ましくは、酸化マンガン、酸化モリブデンである。これらの触媒は活性炭、シリカ、アルミナ、ゼオライト等の固体に担持して用いることも、他の固体と混合するかまたは複合化して用いることも可能である。

## 【0035】

触媒を用いる場合の反応は固定床式または懸濁床式を用いることができる。懸濁床式の場合、触媒の使用量は油脂100重量部に対して0.001重量部から6重量部が好ましく、さらに0.01重量部から3重量部がより好ましい。必要に応じて、反応器の下流に触媒を除去する工程を挿入することができる。触媒を除去する方法については、ろ過や遠心分離など重量差を用いる方法が挙げられる。

## 【0036】

本発明の製造方法は、より具体的には以下の(A)～(F)の工程を含んだ工程により実施することができる。本発明の製造方法は連続的製造方法と回分式製造方法のいずれにも適用でき、以下の工程はいずれにも適用できる。

(A) 油脂と1価アルコールとを反応器に供給する工程。



(B) 反応器中で 1 価アルコールが超臨界状態となる条件で油脂と 1 価アルコールとを反応させて反応混合物を得る工程。

(C) 工程 (B) で得られる反応混合物から 1 価アルコールを除去して脱アルコール反応混合物を得る工程。

(D) 工程 (C) で得られる脱アルコール反応混合物を、脂肪酸エステルを含む軽液とグリセリンを含む重液に分離する工程。

(E) 工程 (D) で得られる軽液から脂肪酸エステルを除去して未反応物および／または中間生成物を含む未反応液を得る工程。

(F) 工程 (E) で得られる未反応液を反応器に供給する工程。

【0037】

工程 (A) は、油脂と 1 価アルコールとをそれぞれ反応器に供給する工程である。反応器への供給は、別々に供給してもよいし、混合して供給してもよい。また、連続的に供給しても間欠的に供給してもよい。反応器への供給前に油脂と 1 価アルコールを予熱器に供給し予熱することも可能である。この時、油脂と 1 価アルコールは一つの予熱器に別々に供給してもよいし、混合して供給してもよい。また、油脂と 1 価アルコールをそれぞれ別の予熱器に供給して別々に予熱してもよい。ここで、油脂とアルコールの予熱条件は同一であってもよく、異なってもよい。また予熱条件と反応条件は同一であってもよく、異なってもよい。

【0038】

工程 (B) は、工程 (A) で供給される油脂と 1 価アルコールとさらに工程 (E) により得られる未反応液を反応器中で、該 1 価アルコールが超臨界状態となる条件下で反応させて反応混合物を得る工程である。

【0039】

本発明の製造方法を連続的製造方法に適用する場合には、油脂と 1 価アルコールの反応器内での平均滞留時間は、0.5 分～120 分の範囲であることが好ましく、1 分～60 分の範囲がより好ましい。さらに好ましくは、2 分～30 分の範囲である。平均滞留時間が 0.5 分未満では転化率が低い場合があり好ましくなく、120 分を超えると装置が大型になり経済的でない場合があり好ま

しくない。ここで、油脂と 1 価アルコールの反応器内での平均滞留時間とは、反応器の容積を単位時間あたりに供給する油脂の反応器内での体積とアルコールの体積の合計値で割った値である。回分式製造方法においては、反応時間は通常 1 ～ 4 8 0 分である。

## 【 0 0 4 0 】

工程 (C) は、工程 (B) で得られる反応混合物から 1 価アルコールを除去して脱アルコール反応混合物を得る工程である。通常は 1 価アルコールは蒸発させることにより分離して除去する。蒸発分離するときの圧力は通常ほぼ常圧であるが、加圧下または減圧下に行なうこともできる。

## 【 0 0 4 1 】

工程 (D) は、工程 (C) で得られる脱アルコール反応混合物を脂肪酸エステルを含む軽液とグリセリンを含む重液に分離する工程である。分離する方法としては、通常は比重差を利用した重力沈降により分離する。

## 【 0 0 4 2 】

工程 (E) は、工程 (D) で得られる軽液から目的物である脂肪酸エステルを除去して未反応物および／または中間生成物を含む未反応液を得る工程である。通常は蒸留により除去する。

## 【 0 0 4 3 】

工程 (F) は、工程 (E) により得られる未反応液を反応器に供給する工程である。工程 (A) の油脂と 1 価アルコールとは別に供給してもよいし、混合して供給してもよい。また、連続的に供給しても間欠的に供給してもよい。未反応液は反応器への供給前に予熱器に供給し予熱することも可能である。この時、油脂と 1 価アルコールとともに一つの予熱器に別々に供給してもよいし、混合して供給してもよい。また、油脂と 1 価アルコールとは別の予熱器に供給して別々に予熱してもよい。ここで、未反応液の予熱条件は油脂またはアルコールの予熱条件と同一であってもよく、また異なってもよい。また予熱条件と反応条件は同一であってもよく、異なってもよい。

## 【 0 0 4 4 】

工程 (B) で得られた反応混合物から工程 (C) に移らずに脂肪酸エステルを

含む軽液とグリセリンを含む重液に先に分離し、得られる軽液から1価アルコールを除去する工程を先に行うこともでき、その場合は本発明の製造方法は次の工程を含む。

(A) 油脂と1価アルコールとを反応器に供給する工程。

(B) 反応器中で1価アルコールが超臨界状態となる条件で油脂と1価アルコールとを反応させて反応混合物を得る工程。

(G) 工程(B)で得られる反応混合物を、脂肪酸エステルを含む軽液とグリセリンを含む重液に分離する工程。

(H) 工程(G)で得られる軽液から1価アルコールを除去し脱アルコール軽液を得る工程。

(I) 工程(H)で得られる脱アルコール軽液から脂肪酸エステルを除去して未反応物および／または中間生成物を含む未反応液を得る工程。

(J) 工程(I)で得られる未反応液を反応器に供給する工程。

#### 【0045】

以上の工程を含む本発明の製造方法により得られる脂肪酸エステルは、脂肪酸エステルの純度が95重量%以上であることが好ましく、より好ましくは98重量%以上である。このようにして得られた脂肪酸エステルは、原料の油脂の構造によるが、天然油脂を使用する場合は一般に数種の脂肪酸エステルの混合物になる。この場合には、用途に応じて混合物のままで使用することもできるし、必要に応じて特定の脂肪酸エステルのみを蒸留、抽出等の一般的な方法で分離して使用することができる。

#### 【0046】

一般的に油脂と1価アルコールの反応は、反応を完結させるのに時間が長くなるため総反応時間が長くなり、連続的に製造しようとする反応器が長大で容積が大きなものとなる。連続的製造方法において、未反応液を再度反応器に供給する本発明の製造方法を適用すると、1回の反応容器通過における転化率が比較的低い場合であっても、容積が小さく短い反応器を用いても高い収率で脂肪酸エステルを製造することができる。反応器の容積が小さ過ぎたり短か過ぎる場合は効率が低下するおそれがあるので、1回の反応器通過での収率は40～90%と

なるように反応器を設計することが好ましく、50～80%がより好ましい。

【0047】

なお、上記それぞれの工程の前後に必要な応じて、ろ過、加熱、冷却、移送、保存、分離等の他の工程が存在していてもよい。

【0048】

本発明の製造方法により製造された脂肪酸エステルは、ディーゼル燃料などの燃料、潤滑油、燃料油添加剤等にその用途の要求に応じて、単独で、あるいは、他の成分と混合して使用することができる。

【0049】

次に、本発明の製造装置について説明する。

本発明の製造装置は、油脂と1価アルコールとを該1価アルコールが超臨界状態となる条件で反応させて脂肪酸エステルを製造する製造装置において、反応後の未反応物および／または中間生成物を含む反応混合物を反応器に供給する機構を備える。さらに、未反応物および／または中間生成物を含む反応混合物から脂肪酸エステルを除去する分離装置を備えることもできる。本発明の製造装置は連続的製造装置と回分式製造装置のいずれの装置とすることもできるが、連続的製造装置により好適に適用できる。

本発明の製造装置において行われる反応については上記したとおりであり、本発明の製造装置は本発明の製造方法を実施するための製造装置である。

【0050】

本発明の製造装置としては、より具体的には以下の（イ）～（ハ）を備えた装置が挙げられる。

（イ）油脂と1価アルコールとを反応器部分に供給する機構。

（ロ）1価アルコールが超臨界状態となる条件で油脂と1価アルコールとを反応させて反応混合物を得る反応器。

（ハ）反応器（ロ）で得られる反応混合物から1価アルコールを除去して脱アルコール反応混合物を得る分離装置。

（ニ）分離装置（ハ）で得られる脱アルコール反応混合物を脂肪酸エステルを含む軽液とグリセリンを含む重液に分離する分離装置。

(ホ) 分離装置 (二) で得られる軽液から脂肪酸エステルを除去して未反応物および／または中間生成物を含む未反応液を得る分離装置。

(ヘ) 分離装置 (ホ) で得られる未反応液を反応器部分に供給する機構。

本発明の製造装置が備えている (イ) は本発明の製造工程 (A) を、(ロ) は (B) を、(ハ) は (C) を、(ニ) は (D) を、(ホ) は (E) を、(ヘ) は (F) を実施するためのものである。

【 0 0 5 1 】

また、次の (イ)、(ロ)、(ト) ～ (ヌ) を備えた装置とすることもできる。

(イ) 油脂と 1 価アルコールとを反応器部分に供給する機構。

(ロ) 1 価アルコールが超臨界状態となる条件で油脂と 1 価アルコールとを反応させて反応混合物を得る反応器。

(ト) 反応器 (ロ) で得られる反応混合物を脂肪酸エステルを含む軽液とグリセリンを含む重液に分離する分離装置。

(チ) 分離装置 (ト) で得られる軽液から 1 価アルコールを除去して脱アルコール軽液を得る分離装置。

(リ) 分離装置 (チ) で得られる軽液から脂肪酸エステルを除去して未反応物および／または中間生成物を含む未反応液を得る分離装置。

(ヌ) 分離装置 (リ) で得られる未反応液を反応器部分に供給する機構。

本発明の製造装置が備えている (ト) は本発明の製造工程 (G) を、(チ) は (H) を、(リ) は (I) を、(ヌ) は (J) を実施するためのものである。

【 0 0 5 2 】

本発明の (イ) ～ (ヘ) を備えた連続製造装置を図 1 に従って以下に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 5 3 】

油脂と 1 価アルコールは昇圧ポンプを介して反応器に供給される。( (イ) ) 。ポンプは例えば一般的なプランジャー等耐圧構造のものが選定される。供給前に予熱する場合、予熱器はアルコールの臨界温度以上に昇温するために例えばスチームや熱媒を用いた二重管式、多管式、単管式、ブロック式、ジャケット式な

どの予熱器やさらに、場合によりプレート式や蓄熱型などの予熱器から選定される（化学装置便覧、丸善、1989年、第554～564頁に構造の説明がある）。また、電熱、電磁誘導加熱等の方式も使用可能である。好ましくは、二重管式、多管式、単管式である。

## 【0054】

次に、1価アルコールが超臨界状態になる温度以上に保持する機能を有する反応器に連続的に供給され、反応混合物が連続的に排出される（（ロ））。この反応器の型式は1価アルコールが超臨界状態になる温度以上に保持できる構造のものであれば限定されないが、例えば、管型反応器、縦型や横型の攪拌槽型や、攪拌槽を直列に連結した多段型、内部に仕切り板付きの攪拌槽型、液柱ガス吹き込み型、内部に充填物をつめた充填層型、内部に多数のプレートを設けた段塔型、濡れ壁塔型、噴射型または噴出型などの反応装置も適用できる（増補化学装置百科辞典、化学工業社、1976年、第399～402頁に構造の説明がある）。この中で、高温高压反応下に操作することから経済的には管型反応器（チューブリアクター）が好適である。この場合、反応を効率よく行なうために、必要に応じて多孔板などを取り付けて逆混合を防止することもできる。

## 【0055】

反応器から排出された反応混合物は、圧力調節器で放圧して、未反応アルコールを分離するためのアルコール分離塔（（ハ））に供給する。アルコール分離塔に供給する前に、冷却器を介して冷却することも可能である。

## 【0056】

アルコール分離塔で分離した未反応アルコールは、冷却器で冷却してアルコール回収ドラムに回収する。一方、未反応アルコールを分離した反応混合物は、分離ドラム（（ニ））に供給される。分離ドラムでは、十分な時間をかけて重力沈降により脂肪酸エステルを含む軽液とグリセリン主成分の重液に分離する。グリセリン主成分の重液は、工業用グリセリンの原料として利用することができる。

## 【0057】

分離された脂肪酸エステルを含む混合軽液は、脂肪酸エステル蒸留塔（（ホ））に供給する。脂肪酸エステル蒸留塔で未反応物および／または中間生成物と分

離した脂肪酸エステルを主体とする液は、フィルター等を介して製品となる。

#### 【0058】

分離された未反応物および／または中間生成物を含む液は、昇圧ポンプを介して反応器に供給される。（（へ））。ポンプは例えば一般的なプランジャー等耐圧構造のものが選定される。供給前に予熱する場合、予熱器は1価アルコールの臨界温度以上に昇温するために例えばスチームや熱媒を用いた二重管式、多管式、単管式や電熱、電磁誘導加熱等の方式から選定される。

#### 【0059】

##### 【実施例】

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例におけるメチルエステルの収率は、（収率）＝ $\left[ \left\{ \left( \text{メチルエステルの生成量} \right) / 296 \right\} / \left\{ \left( \text{ナタネ油の供給量} \right) \times 3 / 884 + \left( \text{トリグリセリドの供給量} \right) \times 3 / 884 + \left( \text{ジグリセリドの供給量} \right) \times 2 / 620 + \left( \text{モノグリセリドの供給量} \right) / 356 \right\} \right] \times 100$ （％）により算出した。

#### 【0060】

##### 実施例1

脂肪酸トリグリセリドを主体とする油脂としてナタネ油を187g／時間、1価アルコールとしてメタノールを540g／時間、未反応物および中間生成物として、モノグリセリドを62g／時間、ジグリセリドを39g／時間、ナタネ油とは別にトリグリセリドを23g／時間それぞれ別々の20.0℃に制御される予熱器に連続的に供給する。ここでトリグリセリドは、ナタネ油に含まれるトリグリセリドであり未反応物のモデルとして加える。この時のメタノール供給量は、ナタネ油、トリグリセリド、ジグリセリドおよびモノグリセリドをメチルエステル化するのに必要な理論量の約1.7倍である。予熱された各化合物は混合され、内径21mmの内部に多孔板を配置した管式構造の反応器（容積260cc）に連続的に供給される。この時、反応器内は250℃の1.2MPaに調整され、反応収率は63％である。前記定義した平均滞留時間は5分となる。

#### 【0061】

反応混合物を冷却、遠心分離機により触媒分離回収後、後メタノール分離塔でメタノールが515 g/時間で回収される。メタノール分離後の混合液は分離ドラムで分離され、重液としてグリセリンが19 g/時間で得られる。重液を分離除去した混合液は脂肪酸エステル蒸留塔に供給される。ここで蒸留した脂肪酸を冷却して製品脂肪酸エステルが188 g/時間で得られる。脂肪酸エステル蒸留塔の塔底液は未反応液であり再度反応器に供給される。

## 【0062】

## 実施例2

脂肪酸トリグリセリドを主体とする油脂としてナタネ油を187 g/時間、1価アルコールとしてメタノールを219 g/時間、0.5 wt %の $\text{MnO}_2$ 粉末が懸濁したメタノールスラリーを200 g/時間、未反応物および中間生成物としてトリグリセリドを9 g/時間、ジグリセリドを15 g/時間、モノグリセリドを23 g/時間をそれぞれ別々の200℃に制御される予熱器に連続的に供給する。この時のメタノール供給量は、ナタネ油、トリグリセリド、ジグリセリドおよびモノグリセリドをメチルエステル化するのに必要な理論量の約17倍である。予熱された各化合物は混合され、内径21 mmの内部に多孔板を配置した管式構造の反応器（容積200 cc）に連続的に供給される。この時、反応器内は250℃の12 MPaに調整され、反応収率は82%である。前記定義した平均滞留時間は5分となる。

## 【0063】

反応混合物を冷却、遠心分離機により触媒分離回収後、メタノール分離塔でメタノールが390 g/時間で回収される。メタノール分離後の混合液は分離ドラムで分離され、重液としてグリセリンが19 g/時間で得られる。重液を分離除去した混合液は脂肪酸エステル蒸留塔に供給される。ここで蒸留した脂肪酸を冷却して製品脂肪酸エステルが188 g/時間で得られる。脂肪酸エステル蒸留塔の塔底液は未反応液であり、再度反応器に供給される。

## 【0064】

## 【発明の効果】

本発明の製造方法および製造装置を使用すると、油脂と1価アルコールとを1



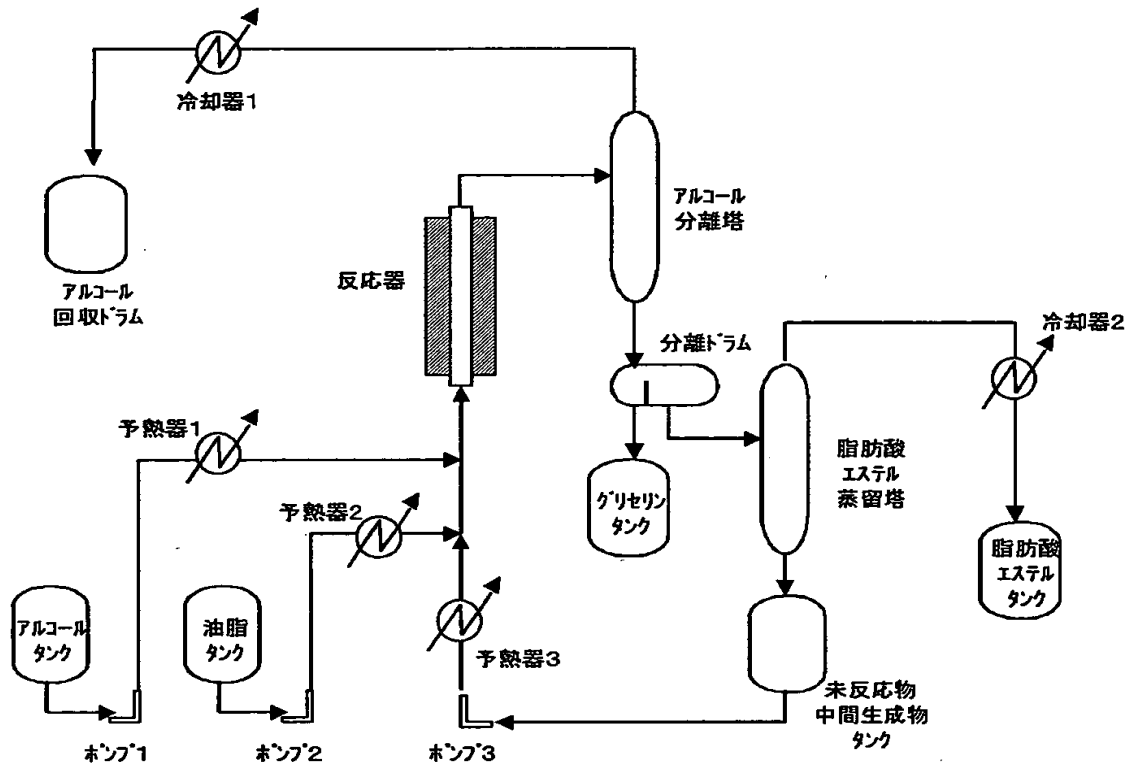
価アルコールが超臨界状態となる条件で反応させることによる脂肪酸エステルの製造において、未反応物および／または中間生成物の排出が抑制され高収率で脂肪酸エステルを製造することができ、さらに反応器として容積が小さく短いものを用いても高い収率を得ることができるので、工業的に極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 脂肪酸エステルの連続的製造装置。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】                      要約書

【要約】

【課題】

油脂と1価アルコールとを1価アルコールが超臨界状態となる条件で反応させて脂肪酸エステルを製造する方法において、未反応物および／または中間生成物の排出が抑制され高収率で脂肪酸エステルを製造する方法および製造装置を提供する。

【解決手段】

油脂と1価アルコールとを該1価アルコールが超臨界状態となる条件で反応させて脂肪酸エステルを製造する方法および製造する装置において、未反応物および／または中間生成物を含む反応混合物を反応器に供給する工程を含む脂肪酸エステルの製造方法および上記工程を行う機構を備えた製造装置。

【選択図】                      図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
氏 名 住友化学工業株式会社